

10/511702

Rec'd PCT/PTO

15 OCT 2004

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
23 octobre 2003 (23.10.2003)

PCT

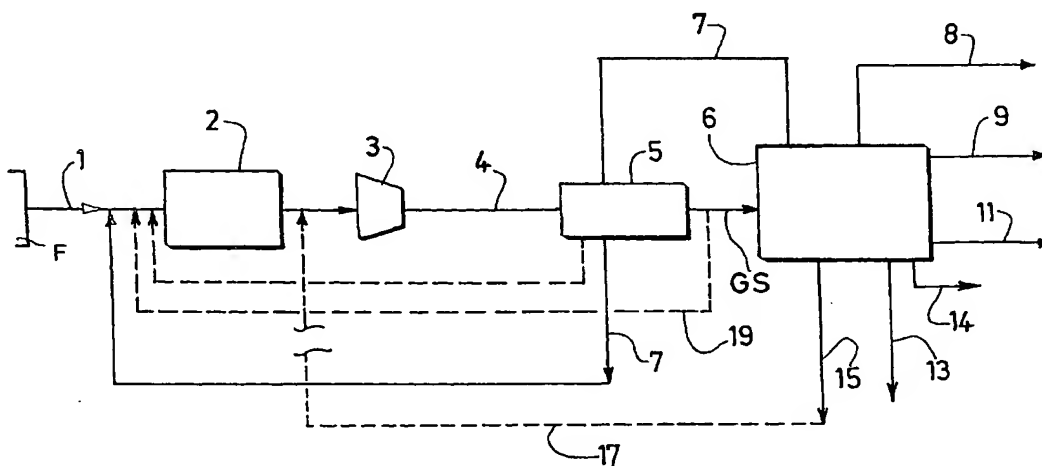
(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/086965 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C01B 3/52, 3/50, 3/56, 31/18, B01D 53/14, 53/26, F25J 3/02
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR03/01174
- (22) Date de dépôt international : 14 avril 2003 (14.04.2003)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 02/04681 15 avril 2002 (15.04.2002) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME À DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DUMONT, Eric [FR/FR]; 14, place Henri d'Astier, F-94220 Charenton-Le-Pont (FR). HERNANDEZ, Antoine [FR/FR]; 106, rue de l'Avenir, F-94380 Bonneuil-sur-Marne (FR).
- (74) Mandataires : MERCEY, Fiona etc.; L'Air Liquide S.A., 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND INSTALLATION FOR SEPARATING A MIXTURE OF HYDROGEN AND CARBON MONOXIDE

(54) Titre : PROCÉDE ET INSTALLATION DE SÉPARATION D'UN MÉLANGE D'HYDROGÈNE ET DE MONOXYDE DE CARBONE



(57) Abstract: The invention relates to a method for simultaneously producing hydrogen and carbon monoxide, whereby the synthesis gas is subjected to decarbonation in a decarbonation unit (2), and to desiccation in a desiccation unit (5). The remaining constituents are cryogenically separated and a hydrogen-enriched gas (7, 19, 21) is recycled upstream from the decarbonation unit and downstream from a unit for producing synthesis gas (F).

(57) Abrégé : Dans une procédé de production simultanée d'hydrogène et de monoxyde de carbone, on soumet le gaz de synthèse à une décarbonatation dans une unité de décarbonatation (2) et à une dessiccation dans une unité de dessiccation (5), puis à une séparation cryogénique des constituants restants et on recycle un gaz (7, 19, 21) enrichi en hydrogène en amont de l'unité de décarbonatation et en aval d'une unité de production de gaz de synthèse (F).

WO 03/086965 A1



européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

## Procédé et installation de séparation d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone

La présente invention est relative à un procédé et à une installation de séparation d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone. En particulier, elle concerne un procédé de séparation d'un tel mélange utilisant une étape de séparation par distillation cryogénique.

Les unités de production de monoxyde de carbone et d'hydrogène peuvent être séparées en deux parties :

- *génération du gaz de synthèse* (mélange contenant  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  et  $N_2$  essentiellement). Parmi les diverses voies industrielles de production de gaz de synthèse, le reformage à la vapeur d'eau est la plus importante. La conception de cette unité qui comprend un four est basée sur les productions en  $CO$  et hydrogène requises.

- *purification du gaz de synthèse*. On retrouve :

- une unité de lavage aux amines pour éliminer la plus grande partie du  $CO_2$  contenue dans le gaz de synthèse

- une unité d'épuration sur lit d'adsorbants. Cette unité comprend généralement deux bouteilles en fonctionnement continu, une en production, l'autre en phase de régénération.

- une unité de traitement à basse température par un procédé cryogénique (boîte froide) pour produire du monoxyde de carbone et de l'hydrogène (dont éventuellement un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène dit Oxogaz) aux débits et puretés requis par le client. Le procédé le plus fréquent est le lavage au méthane liquide qui permet d'obtenir du monoxyde de carbone pur avec un rendement de récupération pouvant atteindre 99 %, de l'hydrogène dont la teneur en  $CO$  varie généralement entre quelques ppm et 1 % et un gaz résiduaire riche en méthane utilisé comme combustible.

Des procédés de ce type sont décrits dans « Tieftemperaturtechnik » de Hausen et al., Springer-Verlag 1985 pp 417-419, EP-A-837031, EP-A-0359629, EP-A-0790212 et EP-A-1245533.

L'équilibre thermodynamique de l'unité de génération de gaz de synthèse est favorisé par une basse pression qui se traduit par une consommation de matière première moins importante, alors que l'unité de purification de gaz de synthèse est favorisée par une haute pression en terme de taille d'équipements et de consommation électrique.

C'est pourquoi, et compte tenu de la limitation de la pression de fonctionnement des fours de reformage (qui opèrent à une pression inférieure à 45 bar abs.), il peut être avantageux et/ou nécessaire d'incorporer un compresseur de gaz de synthèse dans la chaîne de purification du gaz de synthèse.

Dans la plupart des cas, l'hydrogène produit par la boîte froide, contenant jusqu'à 1 % mol. de CO, est utilisé comme gaz de régénération de l'épuration, puis est envoyé vers une unité de purification par adsorbants (PSA) avant d'être acheminé vers le client final.

Dans le cas où l'hydrogène produit par la boîte froide est envoyé directement vers le client avec une spécification de la teneur en CO de quelques ppm, il n'est plus possible d'utiliser ce gaz comme gaz de régénération.

Dans le cas également où l'on produit un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène contenant généralement 50 % d'hydrogène, la quantité d'hydrogène restante comme gaz résiduaire est trop faible pour régénérer l'épuration ; il est donc nécessaire de trouver un autre gaz comme gaz de régénération.

Une des solutions actuelles consiste à produire une quantité nécessaire d'hydrogène supplémentaire au niveau de l'unité de génération. Cet hydrogène contenu dans le gaz de synthèse est traité dans l'unité de purification et notamment dans l'unité de lavage au méthane, est ensuite utilisé comme gaz de régénération de l'épuration et enfin valorisé comme carburant.

Selon un objet de l'invention, il est prévu un procédé de production simultanée d'hydrogène et de monoxyde de carbone du type dans lequel on reçoit un gaz de synthèse, tel qu'un gaz de reformage d'hydrocarbures, contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone provenant d'une unité de production de gaz de synthèse, on soumet le gaz de synthèse à une décarbonatation dans une

unité de décarbonatation et à une dessiccation dans une unité de dessiccation, puis à une séparation cryogénique des constituants restants caractérisé en ce que l'on recycle un gaz contenant au moins 60 % d'hydrogène constitué par :

- i) un gaz provenant de la séparation cryogénique et/ou
- 5 ii) une partie du gaz de synthèse

en amont de l'unité de décarbonatation et en aval de l'unité de production de gaz de synthèse.

Selon d'autres aspects facultatifs de l'invention,

- 10 - le gaz contenant au moins 60 % d'hydrogène est soutiré en tête d'une colonne de lavage au méthane de l'unité de séparation cryogénique, dans laquelle se séparent les constituants restants ;
- le gaz contenant au moins 60 % d'hydrogène est une partie du gaz le plus pur en hydrogène produit ;
- 15 - le gaz contenant au moins 60 % d'hydrogène sert à régénérer l'unité de dessiccation avant d'être envoyé en amont de l'unité de décarbonatation ;
- le gaz de synthèse épuré dans l'unité de décarbonatation est comprimé dans un compresseur avant d'être envoyé à l'unité de dessiccation ;
- un autre gaz enrichi en hydrogène est envoyé de la séparation cryogénique en amont du compresseur et en aval de l'unité de décarbonatation.

20 Selon un autre aspect de l'invention, il est prévu une installation de production simultanée d'hydrogène et de monoxyde de carbone comprenant une unité de production de gaz de synthèse, une unité de décarbonatation, une unité de dessiccation et une unité de séparation cryogénique, et des moyens reliant l'unité de production de gaz de synthèse avec l'unité de décarbonatation, l'unité de  
25 décarbonatation avec l'unité de dessiccation et l'unité de dessiccation avec l'unité de séparation cryogénique et des moyens de soutirage d'hydrogène et de monoxyde de carbone en tant que produits caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens pour recycler un gaz contenant au moins 60 % d'hydrogène constitué par :

i) un gaz enrichi en hydrogène par rapport au gaz de synthèse de l'unité de séparation cryogénique et/ou

ii) une partie du gaz de synthèse

en amont de l'unité de décarbonatation et en aval de l'unité de production de gaz de synthèse.

Les moyens pour recycler le gaz sont de préférence reliés à la fois à un point en amont de l'unité de dessiccation et en aval de l'unité de production de gaz de synthèse et à l'unité de séparation cryogénique ou un point en amont de l'unité de séparation cryogénique.

Selon d'autres aspects facultatifs de l'invention, l'installation comprend :

- des moyens de compression en aval des moyens de décarbonatation.
- des moyens pour envoyer le gaz enrichi en hydrogène à l'unité de dessiccation.
- des moyens pour envoyer un gaz enrichi en hydrogène de la colonne d'épuisement en aval de l'unité de décarbonatation.

L'unité de séparation cryogénique peut comprendre une colonne de lavage au méthane, une colonne d'épuisement et une colonne de rectification et des moyens pour soutirer le gaz enrichi en hydrogène de la colonne de lavage au méthane. D'autres types d'unité peuvent être envisagés, tels qu'une unité à condensation partielle.

Dans le cas de la présence d'un compresseur de gaz de synthèse, l'innovation proposée consiste à mettre en place une boucle de recycle d'un gaz riche en hydrogène entre la boîte froide et l'amont de l'unité de lavage aux amines.

Ce gaz riche en hydrogène produit en sortie de la boîte froide par la colonne de lavage au méthane liquide, est utilisé comme gaz de régénération de l'épuration, est détendu et renvoyé à l'amont de l'unité de lavage aux amines pour être mélangé au gaz de synthèse provenant de l'unité de génération.

Aucun surplus d'hydrogène ne doit être produit.

Ceci a pour conséquence une diminution de la taille de l'unité de génération du gaz de synthèse de l'ordre de 5 à 15 %.

Un autre avantage est la récupération de la quantité de CO co-adsorbé dans l'unité de purification qui retourne dans la boucle de gaz de synthèse. Ceci a pour conséquence une augmentation du taux de récupération du monoxyde de carbone de l'ordre de 0,5 %.

Le gaz de flash de la boîte froide peut être également recyclé à l'amont du compresseur de gaz de synthèse afin d'améliorer le rendement en CO de l'unité.

Tous les pourcentages mentionnés dans ce document sont des pourcentages molaires et les pressions sont des pressions absolues.

L'invention sera maintenant décrite plus en détail en se référant aux dessins, dont la Figure 1 représente schématiquement la séparation du gaz de synthèse par plusieurs étapes dont la séparation cryogénique et la Figure 2 représente un appareil de séparation cryogénique adapté à être intégré dans la Figure 1.

Dans la Figure 1, un débit 1 de gaz de synthèse à environ 16 bars provenant d'un four de reformage à la vapeur d'eau F est séparé dans une unité 2 de lavage aux amines afin d'enlever le dioxyde de carbone. Ce produit est ensuite comprimé dans un compresseur 3 jusqu'à une pression d'entre 18 et 43 bar abs. Le débit comprimé 4 est épuré en eau dans une unité d'épuration 5 pour produire un débit gazeux de 55500 Nm<sup>3</sup>/hr contenant 62 % d'hydrogène, moins d'un pour cent d'azote, 35 % de monoxyde de carbone et 3 % de méthane.

Ce débit est ensuite séparé dans un appareil de séparation cryogénique pour produire un produit gazeux 8 de 25400 Nm<sup>3</sup>/h constituant un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène (typiquement 50 % d'hydrogène et un peu plus que 49 % de monoxyde de carbone), un produit gazeux 9 de 18700 Nm<sup>3</sup>/h riche en hydrogène (typiquement 99 % d'hydrogène), un produit gazeux 11 de 6500 Nm<sup>3</sup>/h riche en monoxyde de carbone (typiquement 99 % de monoxyde de carbone), une purge 13 de méthane, un gaz riche en hydrogène 7 et un gaz de

flash 15 de 1300 Nm<sup>3</sup>/h (typiquement contenant 95 % d'hydrogène, 1 % de monoxyde de carbone et 4 % de méthane). Un débit de 1700 Nm<sup>3</sup>/h de gaz de pâlriers 14 contenant plus de 98 % d'hydrogène est envoyé à une turbine de détente.

5 Le débit 7 de 6800 Nm<sup>3</sup>/h est envoyé à l'unité d'épuration 5 dont il sert à régénérer un des lits d'adsorbants et ensuite, saturé en eau, il est mélangé avec le gaz de synthèse en amont de l'unité de lavage aux amines 2.

Optionnellement, une partie 17 du débit résiduaire 15 peut être recyclé en amont du compresseur 3 et en amont ou en aval de l'unité de lavage aux amines 2.

L'hydrogène produit pur 9 est directement vendu comme produit pur sans purification par un PSA. Les débits de gaz de flash 15 et de purge méthane 13 sont trop faibles pour la régénération de l'épuration 5. La purge méthane 13 peut avantageusement être envoyée à l'entrée du four F.

15 Ce recyclage de gaz riche en hydrogène 7 permet de diminuer la taille du four de reformage à la vapeur d'eau de près de 10 % et d'augmenter le rendement en CO de 0,5 %.

En variante ou en addition, une partie 19 du gaz de synthèse GS peut être séparée en aval de l'unité de dessiccation 5 et renvoyée en amont de l'unité de décarbonatation 2. Ce débit 19 peut également servir à régénérer l'unité de dessiccation 5 avant d'être mélangé avec le gaz de synthèse non traité 1.

Ceci a comme avantage de permettre la réduction de la taille de la boîte froide de l'unité de séparation cryogénique 6.

25 La Figure 2 représente un appareil de séparation de gaz de synthèse 6 par distillation cryogénique. Les débits ayant les mêmes chiffres de référence que ceux de la Figure 1 correspondent aux débits désignés dans la Figure 1. L'appareil comprend une colonne de lavage au méthane K1, une colonne d'épuisement K2 et une colonne de rectification K3. Le gaz de synthèse GS refroidi et épuré est envoyé en cuve de la colonne de lavage au méthane K1.



Deux débits enrichis en hydrogène sont soutirés de la colonne, dont un débit 9 et un débit 7 soutiré quelques plateaux théoriques plus bas que le débit 9.

Le débit liquide 20 enrichi en méthane et monoxyde de carbone est séparé en un débit liquide 22 et un débit diphasique 23 et envoyé à la colonne K2.

5 Le débit 23 est envoyé directement à la colonne K2 alors que le débit 22 est partiellement vaporisé (non-illustré) avant d'être envoyé à la colonne K2.

10 En tête de la colonne d'épuisement K2, un gaz 15 enrichi en hydrogène est soutiré. En cuve de la colonne d'épuisement K2, un débit 24 contenant principalement du monoxyde de carbone et du méthane est soutiré, sous-refroidi (non-illustré) et séparé en deux débits 25 et 26. Le débit 25 est envoyé directement à la colonne K3, le débit 26 est vaporisé (non-illustré) et envoyé à la colonne K3. Le produit riche en monoxyde de carbone 11 est soutiré en tête de la colonne K3. En cuve de la colonne K3 est soutiré un débit de méthane liquide 27 qui est ensuite pressurisé dans une pompe P, divisé en deux et envoyé en partie 15 en tête de la colonne d'épuisement K2 et pour le reste en tête de la colonne de lavage au méthane K1, le débit 13 constituant le purge méthane.

Le rebouillage de cuve des colonnes K2 et K3 ainsi que la condensation en tête de colonne K3 est assuré par un cycle de monoxyde de carbone (non-illustré) de manière connue.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de production simultanée d'hydrogène et de monoxyde de carbone du type dans lequel on reçoit un gaz de synthèse, tel qu'un gaz de reformage d'hydrocarbures, contenant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone provenant d'une unité de production de gaz de synthèse (F), on soumet le gaz de synthèse à une décarbonatation dans une unité de décarbonatation (2) et à une dessiccation dans une unité de dessiccation (5), puis à une séparation cryogénique dans une unité de séparation cryogénique (6) des constituants restants caractérisé en ce que l'on recycle un gaz contenant au moins 60 % d'hydrogène constitué par :

i) un gaz (7) provenant de la séparation cryogénique et/ou

ii) une partie (19) du gaz de synthèse

en amont de l'unité de décarbonatation et en aval de l'unité de production de gaz de synthèse.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le gaz (7) contenant au moins 60% d'hydrogène est soutiré en tête d'une colonne de lavage au méthane (K1) de l'unité de séparation cryogénique (6), dans laquelle se séparent les constituants restants.

3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le gaz contenant au moins 60% d'hydrogène est une partie du gaz le plus pur en hydrogène produit (7).

4. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel le gaz contenant au moins 60 % d'hydrogène (7) sert à régénérer l'unité de dessiccation (5) avant d'être envoyé en amont de l'unité de décarbonatation.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le gaz de synthèse épuré dans l'unité de décarbonatation (2) est comprimé dans un compresseur (3) avant d'être envoyé à l'unité de dessiccation (5).

6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel un autre gaz enrichi en hydrogène (17) est envoyé de la séparation cryogénique en amont du compresseur et en aval de l'unité de décarbonatation.

7. Installation de production simultanée d'hydrogène et de monoxyde de carbone comprenant des moyens pour recevoir un gaz de synthèse provenant d'une unité de production de gaz de synthèse (F), une unité de décarbonatation (1), une unité de dessiccation (5) et une unité de séparation cryogénique (6), et des moyens reliant l'unité de production de gaz de synthèse avec l'unité de décarbonatation, l'unité de décarbonatation avec l'unité de dessiccation et l'unité de dessiccation avec l'unité de séparation cryogénique et des moyens de soutirage d'hydrogène et de monoxyde de carbone en tant que produits caractérisée en ce qu'elle comprend des moyens pour recycler un gaz contenant au moins 60 % d'hydrogène constitué par :

i) un gaz enrichi en hydrogène, par rapport au gaz de synthèse, provenant de l'unité de séparation cryogénique et/ou

ii) une partie (19) du gaz de synthèse

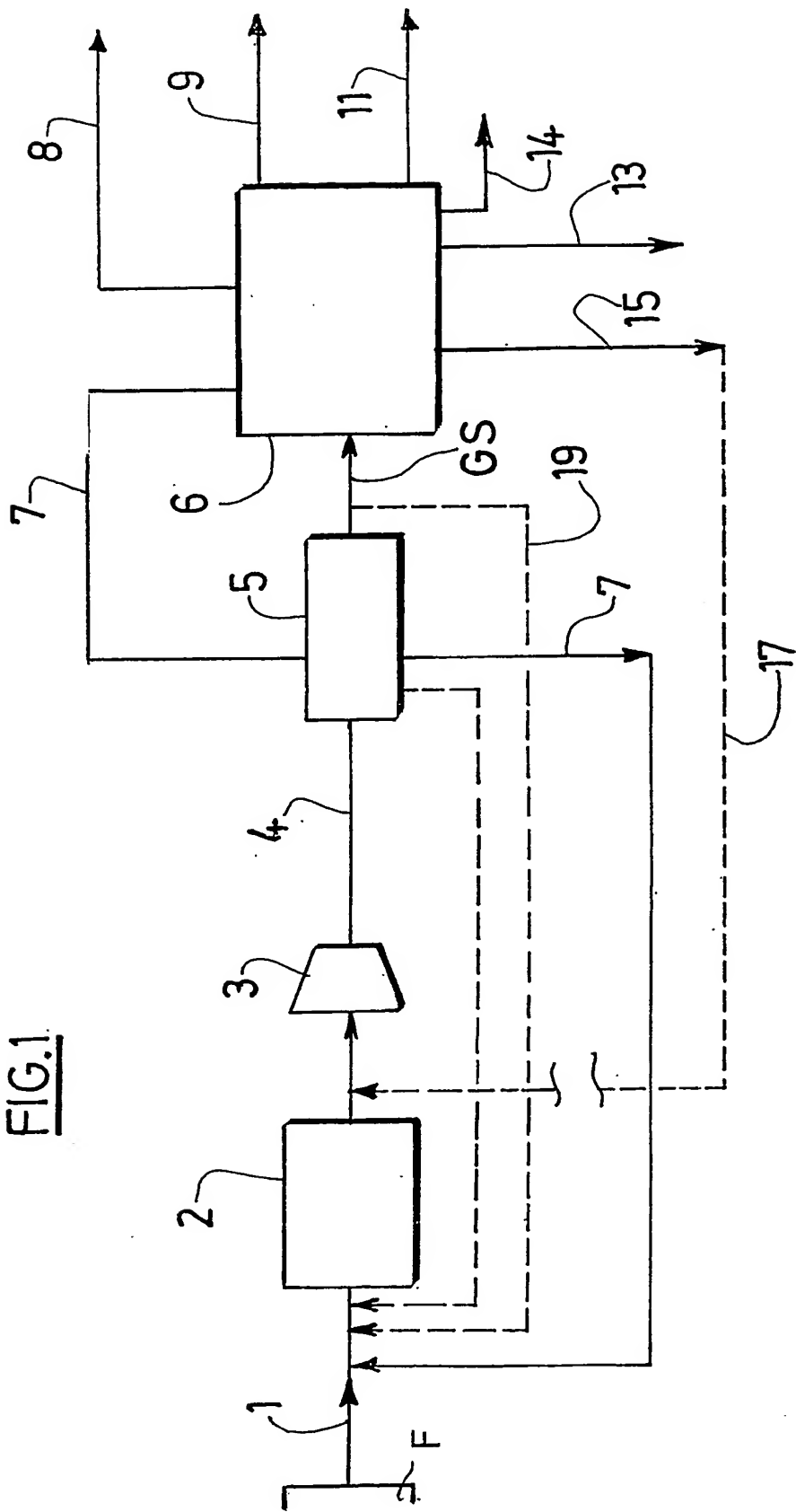
en amont de l'unité de décarbonatation (2) et en aval de l'unité de production de gaz de synthèse (F).

8. Installation selon la revendication 7 comprenant des moyens de compression (3) en aval des moyens de décarbonatation (2).

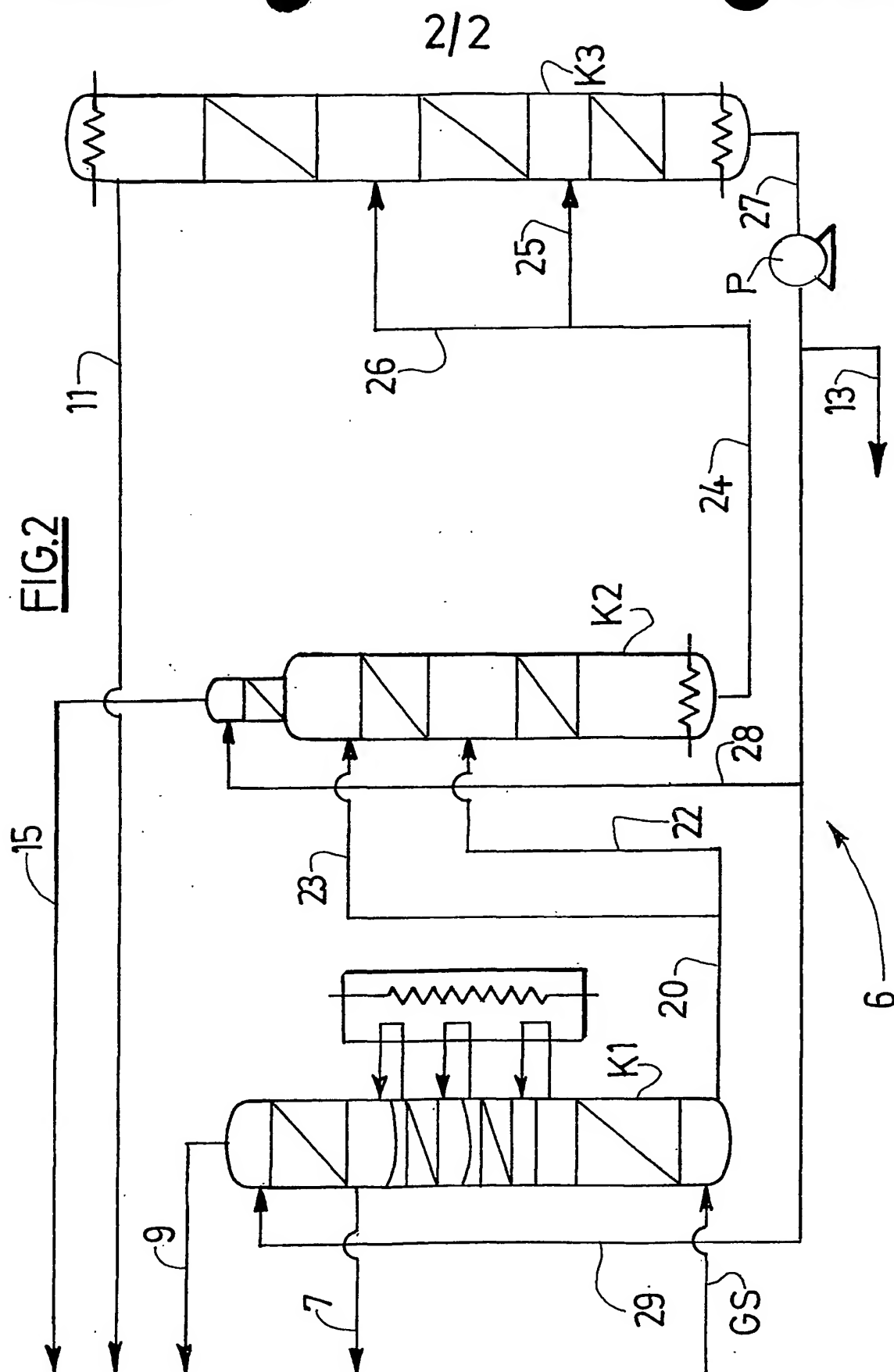
9. Installation selon la revendication 7 ou 8 comprenant des moyens pour envoyer le gaz enrichi en hydrogène à l'unité de dessiccation (5).

10. Installation selon la revendication 7, 8 ou 9 dans laquelle l'unité de séparation cryogénique (6) comprend une colonne de lavage au méthane (K1), une colonne d'épuisement (K2), une colonne de rectification (K3) et des moyens pour soutirer le gaz enrichi en hydrogène de la colonne de lavage au méthane.

11. Installation selon la revendication 10 comprenant des moyens pour envoyer un gaz (17) enrichi en hydrogène de la colonne d'épuisement (K2) en aval de l'unité de décarbonatation (2).



**FIG. 2**



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat on No

PCT/FR 03/01174

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B3/52 C01B3/50 C01B3/56 C01B31/18 B01D53/14  
 B01D53/26 F25J3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B B01D F25J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, API Data, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 217 706 A (THE BRITISH OXYGEN COMPANY LTD) 31 December 1970 (1970-12-31) page 1, line 58 - line 92	1,7
A	EP 0 359 629 A (AIR LIQUIDE) 21 March 1990 (1990-03-21) cited in the application the whole document	1,7
A	EP 0 790 212 A (AIR LIQUIDE) 20 August 1997 (1997-08-20) cited in the application the whole document	1,7
A	US 3 864 465 A (HOFFERT FRANKLIN D) 4 February 1975 (1975-02-04) the whole document	1,7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 August 2003

Date of mailing of the international search report

05/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Der Poel, W.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International No

PCT/FR 03/01174

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1217706	A	31-12-1970	ES 370347 A1	16-04-1971
EP 0359629	A	21-03-1990	FR 2636250 A1	16-03-1990
			AU 4123689 A	15-03-1990
			BR 8904558 A	24-04-1990
			CA 1339975 C	28-07-1998
			DK 446289 A	13-03-1990
			EP 0359629 A1	21-03-1990
			FI 894283 A	13-03-1990
			HU 52736 A2	28-08-1990
			NO 893627 A	13-03-1990
			PT 91680 A	30-03-1990
EP 0790212	A	20-08-1997	FR 2745000 A1	22-08-1997
			CA 2197529 A1	17-08-1997
			CN 1172069 A	04-02-1998
			EP 0790212 A1	20-08-1997
US 3864465	A	04-02-1975	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande No

PCT/FR 03/01174

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C01B3/52 C01B3/50 C01B3/56 C01B31/18 B01D53/14  
B01D53/26 F25J3/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C01B B01D F25J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, API Data, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 1 217 706 A (THE BRITISH OXYGEN COMPANY LTD) 31 décembre 1970 (1970-12-31) page 1, ligne 58 - ligne 92	1,7
A	EP 0 359 629 A (AIR LIQUIDE) 21 mars 1990 (1990-03-21) cité dans la demande le document en entier	1,7
A	EP 0 790 212 A (AIR LIQUIDE) 20 août 1997 (1997-08-20) cité dans la demande le document en entier	1,7
A	US 3 864 465 A (HOFFERT FRANKLIN D) 4 février 1975 (1975-02-04) le document en entier	1,7

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

\*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 août 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/09/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Der Poel, W.



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres des familles de brevets

Demande No

PCT/FR 03/01174

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1217706	A	31-12-1970	ES 370347 A1	16-04-1971
EP 0359629	A	21-03-1990	FR 2636250 A1	16-03-1990
			AU 4123689 A	15-03-1990
			BR 8904558 A	24-04-1990
			CA 1339975 C	28-07-1998
			DK 446289 A	13-03-1990
			EP 0359629 A1	21-03-1990
			FI 894283 A	13-03-1990
			HU 52736 A2	28-08-1990
			NO 893627 A	13-03-1990
			PT 91680 A	30-03-1990
EP 0790212	A	20-08-1997	FR 2745000 A1	22-08-1997
			CA 2197529 A1	17-08-1997
			CN 1172069 A	04-02-1998
			EP 0790212 A1	20-08-1997
US 3864465	A	04-02-1975	AUCUN	